# Pigment-dispersed color-filter composition.

Patent Number: F EP0564168, A3, B1

Publication

date:

1993-10-06

Inventor(s):

TAJIMA YUSUKE JAPAN SYNTHETIC (JP); BESSHO NOBUO JAPAN SYNTHETIC

R (JP); MASUKO HIDEAKI JAPAN SYNTHÉTIC (JP); TAKINISHI FUMITAKA

FORESUTO MA (JP); YOKOYAMA YASUAKI (JP)

Applicant(s):

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JP)

Requested

Patent:

F JP5273411

Application

Number:

EP19930302294 19930325

**Priority Number** 

(s):

JP19920100155 19920327

**IPC** 

G03C7/12; G03F7/004; G03F7/008; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/031; G03F7/033;

Classification:

G03F7/038

Classification:

G03F7/00B2, G03F7/029A, G03F7/038, G03F7/012P

Equivalents:

DE69327189D, DE69327189T, JP3094403B2

Cited patent(s): EP0480335; US5096801; EP0157374; US4902726; EP0076028

## **Abstract**

The present invention provides a pigment-dispersed color-filter composition containing a binder polymer such as an alkali-soluble block copolymer; a radiation-sensitive compound; and a pigment. The pigment-dispersed color-filter composition which further contains an organic medium, or an organic medium and a carboxylic acid is also provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顯公開番号

# 特開平5-273411

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

 (51)Int.Cl.<sup>5</sup>
 識別記号
 庁内整理番号
 FI
 技術表示箇所

 G 0 2 B
 5/22
 7348-2 K

 5/20
 1 0 1
 7348-2 K

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-100155	(71)出願人 000004178
		日本合成ゴム株式会社
(22)出願日	平成 4年(1992) 3月27日	東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72)発明者 別所 信夫
		東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
		成ゴム株式会社内
		(72)発明者 田島 右副
		東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
		成ゴム株式会社内
		(72)発明者 滝西 文貴
		東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
		成ゴム株式会社内
		(74)代理人 弁理士 大島 正孝
		最終頁に続く

# (54)【発明の名称】 顔料分散型カラーフィルター用組成物

# (57)【要約】

【構成】 (A)酸基を有するプロックと酸基を持たないプロックからなるアルカリ可溶性プロック共重合体、

(B) 感放射線性化合物、および(C) 顔料を含有する 顔料分散型カラーフィルター用組成物。

【効果】フォトリソグラフィー法によって高精細な画素を提供し、かつ現像時の画素脱落を伴うことなく非画素部の地汚れや膜残りの発生防止に優れている。従って、電子工業における液晶表示素子のカラー化のためのカラーフィルターや固体撮像素子の色分解のためのカラーフィルター等をはじめとするカラーフィルターの製造に広く好適に使用することができる。

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)酸基を有するブロックと酸基を持たないブロックからなるアルカリ可溶性ブロック共重合体、(B)感放射線性化合物、および(C)顔料を含有することを特徴とする顔料分散型カラーフィルター用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、顔料分散型カラーフィルター用組成物に関する。さらに詳しくは、液晶ディス 10 プレイや電荷結合素子等のカラーフィルター製造に好適に使用しうる顔料分散型カラーフィルター用組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】液晶ディスプレイのカラーフィルターを製造する方法として染色法、印刷法、電着法等が知られており、特に近年色純度、寸法精度、耐プロセス性等の面から顔料分散型着色感光性組成物を用いるフォトリソグラフィー法が着目されつつある(「カラー液晶ディスプレイ」173頁小林駿介編著、産業図書1990年)。

【0003】しかしながら、種々の利点を有する顔料分 散型着色感光性組成物を用いるフォトリソグラフィー法 においても、安定に高精細なカラーフィルターを製造す る上で、一層の性能の向上が求められている。すなわ ち、一般に高精細画素は現像工程において、顔料分散型 着色感光性組成物を基板に塗布し、露光し、現像するこ とによって、カラーフィルターの着色画素を形成する場 合に、基板からはがれ易くカラーフィルターに欠損を生 じ易い。一方、高精細画素の基板への密着性向上を図る と、同時に現像液に溶解散逸すべき非画素部の現像液へ の溶解性も低下しがちで、いわゆる地汚れや膜残りが発 生し易い。他方、これらの地汚れや膜残りを除去する方 法としてスポンジ等の柔らかな物質でこする等して物理 的刺激を与えることもよく採られる方法であるが、この 方法はカラーフィルター表面の荒れやゴミの発生等を伴 うのでカラーフィルター製造の歩留まり低下につながり 好ましいものではない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的 40 は新規な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、基板への密着性が優れた画素を与えしかも現像時に地汚れや膜残りを起こさない、新規な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。

【0005】本発明のさらに他の目的は液晶ディスプレイや電荷結合素子等のカラーフィルター製造に好適な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。

【0006】本発明のさらに他の目的および利点は以下 50 重合体からなる。これらのうちで、ポリメチル(メタ)

の説明から明らかとなろう。本発明によれば、本発明の 上記目的および利点は、(A)酸基を有するプロックと 酸基を持たないプロックからなるアルカリ可溶性プロッ ク共重合体、(B)感放射線性化合物、および(C)顔 料を含有することを特徴とする顔料分散型カラーフィル ター用組成物によって達成される。

【0007】本発明の組成物において、バインダーとしての重合体は、酸基を有するプロックと酸基を持たないプロックからなるアルカリ可溶性プロック共重合体(A)が用いられる。

【0008】酸基を有するプロックは、例えばエチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸の如き酸基を有する単量体の少くとも1種の均質重合体、共重合体あるいは前述した酸基を有する単量体と共重合可能な酸基を持たない単量体との共重合体からなる。酸基を有するプロックは重合度の制御の容易性からエチレン系不飽和カルボン酸の均質重合体またはエチレン系不飽和カルボン酸とそれと共重合可能な酸基を持たない単量体との共重合体が好ましい。

【0009】エチレン系不飽和カルボン酸としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチルを好ましいものとして挙げることができる。

【0010】エチレン系不飽和スルホン酸としては、イソプレンスルホン酸、スチレンスルホン酸等を挙げることができる。

【0011】それと共重合可能な酸基を持たない単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンジル(メタ)アクリレートの如きエチレン系不飽和カルボン酸エステル;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きカルボン酸ビニルエステル;(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$  - クロルアクリロニトリルの如きシアン化ビニル;1、3 - ブタジエン、2 - メチルー1、3 - ブタジエン、イソプレンの如き脂肪族系共役ジエン等を挙げることができる。

【0012】酸基を持たないブロックは、先に挙げた芳香族ビニル化合物、エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸ビニルエステル、シアン化ビニル、脂肪族共役ジエン;さらにアミノエチルアクリレートの如きエチレン系不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル;グリシジル (メタ) アクリレートの如き不飽和脂肪酸グリシジルエステル;末端に(メタ) アクリロイル基を有するポリスチレン;ポリメチル(メタ) アクリレート、ポリブチル(メタ) アリレート、ポリブチル(メタ) アリレート、ポリブチル(メタ) 東合体からたる。これらのうちで、ポリメチル(メタ)

2

アクリレート、ポリプチル (メタ) アリレート、ポリシ リコーンの如きを含有するマクロモノマーの共重合体が 好ましい。

【0013】ブロック共重合体を得る重合法としては、通常のよく知られた方法を採用し得る。例えば、リビング重合法、異なるブロックを官能基反応で結合する方法あるいはマクロモノマーを利用する方法等である(「高分子合成」、高分子のエッセンスとトピックス2、12章、古川淳二、化学同人、1986年)。特にマクロモノマーを利用すると簡便なラジカル重合法で意図するブロック共重合体が得られ易く、好都合である。

【0014】プロック共重合体を製造するに際し、酸基を有する単量体の共重合量は、全単量体を基準にして、15~50重量%が好ましい。15重量%未満では、プロック共重合体のアルカリ現像液への溶解性が不足し、非画素部の地汚れや膜残りが発生し易くなる。また50重量%を超えると、プロック共重合体のアルカリ現像液への溶解性が過剰となり、画素の基板からの脱落を生じ易くなる。最も好ましい範囲は20~40重量%の範囲である。

【0015】また、ブロック共重合体の分子量としてはテトラヒドロフラン (THF)をキャリヤーとしたゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (以下、GPCと略す)にて測定したポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~500,000が好ましく、さらに20,000~300,000が特に好ましい。

【0016】ブロック共重合体の分子量が500,000を越えると現像後の画素周辺にスカムが発生し易く、いわゆるパターンエッジのシャープさが不足しがちとなり、さらに非画素部の地汚れや膜残りも発生し易くなる。一方ブロック共重合体の分子量が10,000未満であると最適現像液を提供する現像時間の幅が狭く、いわゆる現像時間のマージンが小さくなりがちである。

【0017】感放射線性化合物(B)としては、例えば 放射線の照射により①分子が解離し、活性化合物を遊離 し、不飽和二重結合の連鎖反応を発生させ、三次元に架 橋した化合物を生成するもの、あるいは②分子が解離 し、活性化合物を遊離し、C-C結合やC-H結合に挿 入反応により結合し、三次元架橋構造を生成するものが 利用される。

【0018】①の例として、例えば放射線照射でラジカル、カルベン、ナイトレン等を発生する化合物、すなわち光重合開始剤および放射線照射で重合する多価不飽和二重結合を有する化合物、すなわち光重合性モノマーまたはオリゴマーを例示することができる。このうち、光重合開始剤としては、例えばカルボニウム化合物、アゾ化合物またはアジド化合物等の有機硫黄化合物、過酸化物あるいはトリハロメタン化合物を挙げることができ

【0019】カルボニウム化合物の具体例としては、ジ 50 サノン、1,3-ビス(4'ーアジドベンザル)-2-

アセチル、ベンジル、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2ーメチルー1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4ーイソプロピルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニルー(2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチルー [4-(メチルチオ) フェニル] -2-モルフォリノー1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル) ーブタン-1-オン、ベンゾフェノン、4, 4' -ビス(ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4' -ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0020】アゾ化合物およびアジド化合物の具体例としては、アゾイソプチロニトリル、ジアゾニウム、4ーアジドベンズアルデヒド、4ーアジドアセトフェノン、4ーアジドベンザルアセトフェノン、4ージアゾデーム・4ージアゾー4・メトキシジフェニルアミン、4ージアゾー3・メトキシジフェニルアミン等が挙げられる。

【0021】有機硫黄化合物の具体例としては、メルカプタンジスルフィド等が挙げられる。過酸化物の具体例としては、ジエチルエーテルパーオキサイド等が挙げられる。

【0022】トリハロメタン化合物の具体例としては、1,3ーピス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ピス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0023】光重合性モノマーまたはオリゴマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート等の多価アクリレート;4ーアジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4ーアジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂の縮合物、4ーアクリロイルフェニルシンナモイルエステルの重合物または共重合物等が挙げられる。

【0024】また、②の例としては、放射線照射で、カルベン、ナイトレン等を発生する官能基を2個以上有する化合物、すなわち光架橋剤を例示することができる。 光架橋剤としては、ジアジドカルコン、2,6-ビス (4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2プロパン、1,3-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパノン、4,4'-ジアジドスチルベン、重クロム酸アンモニウム等が挙げられる。

【0025】これらの感放射線性化合物のうち、光重合開始剤として放射線の照射でラジカルを発生する化合物と光重合性モノマーまたはオリゴマーとして多価アクリレートを用いるのが好ましい。例えば、2ーメチルー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルフォリノー1ープロパンー1ーオンまたは2ーペンジルー2ージメチルアミノー1ー (4ーモルフォリノフェニル)ーブタンー1ーオンを光重合剤に用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートまたはジペンタエリスリトールへキサアクリレートを光重合性モノマーまたはオリゴマーとして用いる。この場合、光重合開始剤は、光重合性モノマーまたはオリゴマー100重量部に対し、0.01~200重量部、好ましくは1~120重量部を用いる。

【0026】感放射線性化合物は本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば任意の割合で使用できる。このような感放射線性化合物は、アルカリ可溶性ブロック共重合体(A)100重量 20部に対して、好ましくは5~500重量部で用いられ、より好ましくは20~200重量部で用いられる。5重量部未満では、画素の鮮明さが不充分となり易く、500重量部を超えると非画素部に膜残りが生じ易くなる。

【0027】また、顔料(C)としては有機顔料および 無機顔料のいずれもが使用できる。有機顔料としては、 水また有機溶剤に不溶性の染料または顔料が好ましい。 具体的には、カラーインデックス(The Socie ty of Dyersand Colourists 出版)のピグメント(Pigment)に分類される化 30 合物を挙げることができる。

【0028】また、無機顔料としては、金属酸化物、金 属錯塩等で示される含金属化合物が好ましい。具体的に は鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、 チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の 金属酸化物、および複合酸化物を挙げることができる。 【0029】かかる顔料(C)の具体例としては、C. I. Pigment Yellow 24, C. I. P igment Yellow 31, C. I. Pigm ent Yellow 53, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Or ange 43, C. I. Pigment Red 1 05, C. I. Pigment Red 149, C. I. Pigment Red 176, C. I. Pig ment Red 177, C. I. Pigment Violet 14, C. I. Pigment Vio let 29, C. I. Pigment Blue 1 5, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 22, C. I. P igment Blue 28, C. I. Pigmen 50 t Green 15、C. I. Pigment Green 25、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Brown 28、C. I. Pigment Black 1、C. I. Pigment Black 7等を挙げることができ

【0030】顔料(C)は、アルカリ可溶性ブロック共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは $10\sim100$ 0重量部で用いられ、より好ましくは $20\sim50$ 0重量部で用いられる。10重量部未満では非画素の地汚れや膜残りが生じ易く、1,000重量部を超えると画素部の色濃度が充分でなくなり易い。

【0031】本発明の組成物は上記成分(A)、(B) および(C)の他に必要に応じ他の添加物を含有することができる。その他の添加物としては、充填剤、その他の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、増感剤等を挙げることができる。

【0032】これらの添加物の具体例としては、ガラ ス、アルミナ等の充填剤;ポリビニルアルコール、ポリ アクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエー テル、ポリフロロアルキルアクリレート等の高分子化合 物;ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性 剤;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシ ラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、 N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジ メトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノ プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリ エトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキ シシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシ シラン、、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ チルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジ メトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラ ン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促 進剤; 2,2ーチオビス (4-メチル-6-t-ブチル フェノール)、2,6-ジーt-ブチルフェノール等の 酸化防止剤;2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾー ル、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤;ポリ アクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等 の凝集防止剤;ベンゾフェノン、4,4'ービス(ジメ チルアミノ) ベンゾフェノン、4,4'ービス (ジエチ ルアミノ) ベンゾフェノン、ニトロピレン等の増感剤を 挙げることができる。

【0033】また、本発明の組成物を溶解させる溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、 n-プロビルアルコール、i-プロピルアルコール等の アルコール系溶媒;メチルセロソルブ、エチルセロソル ブ等のセロソルブ系溶媒;ジエチレングリコールメチル エーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル等のカ ルビトール系溶媒:酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステ ル系溶媒;アセトン、メチルイソプチルケトン、シクロ ヘキサン等のケトン系溶媒;メチルセロソルプアセテー ト、エチルセロソルプアセテート等のセロソルプアセテ ート系溶媒;ジエチレングリコールメチルアセテート、 ジエチレングリコールエチルアセテート等のカルビトー ルアセテート系溶媒:ジエチルエーテル、エチレングリ コールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチ ルエーテル (ジグライム)、テトラヒドロフラン等のエ 10 ーテル系溶媒; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プ ロトン性アミド系溶媒; y ープチロラクトン等のラクト ン系溶媒:ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン 等の芳香族炭化水素系溶媒;n-ヘプタン、n-ヘキサ ン、nーオクタン等の飽和炭化水素系溶媒等が好適に用 いられる。

【0034】本発明の組成物は、上記成分(A)、

(B) および (C) 、さらに場合によって用いられるそ の他の添加物を溶媒の存在下、例えばボールミル、ペブ 20 ルミル、シェーカー、ホモジナイザー、三本ロール、サ ンドミル等を使用して混合分散することによって調製す ることができる。

【0035】このようにして得られる本発明の組成物を 用いてカラーフィルターを形成する際に、基板として は、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、 パイレックスガラス、石英ガラスおよびこれらのが透明 導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられ る光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられ る。

#### [0036]

【実施例】以下、本発明を実施例について説明するが、 本発明はこれらによって制限されるものではない。以 下、%は重量%を意味し、部は重量部を意味する。

## 【0037】合成例1

エチルセロソルブアセテート 100部 メチルメタクリレート 25部 メタクリル酸 25部 および

アゾイソブチロニトリル 1部 . を攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一にな

るまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後3時間 80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。こ れを室温にまで冷却し、ポリマー溶液Aを得た。この間 オートクレーブ内は窒素による空気遮断と攪拌とを続け た。ポリマー溶液Aの重合収率は98%であった。また ポリマー溶液A中のポリマー(以下、ポリマーAと称 す。以下同様)のポリスチレン換算重量平均分子量(以 下、重量平均分子量と称す)は53,000であった (GPC(東ソー製、HLC-802A)にて測定)。

【0038】別に、

エチルセロソルプアセテート 100部 メチルメタクリレート 30部 スチレン 18部 2部 グリシジルメタクリレート

および

アゾイソブチロニトリル 2部

を攪拌機付オートクレーブに仕込み、ポリマー溶液Aを 得たのと同一の操作をしてポリマー溶液Bを得た。ポリ マー溶液 Bの重合収率は99%以上であった。またポリ マーBの重量平均分子量は62,000であった。

【0039】ついでポリマー溶液Aとポリマー溶液Bと の等量を混合攪拌しながら12時間100℃に保持し、 ポリマーAのカルボキシル基とポリマーBのグリシジル 基との反応を促進せしめ、ポリマー溶液Cを得た。ポリ マーCの重量平均分子量は140,000であった。

## 【0040】合成例2

ジグライム 200部 ベンジルアクリレート 50部 メタクリル酸 30部 マクロモノマーAS-61) 20部 および

アゾイソブチロニトリル

1部

(1) 末端メタクリロイル化ポリスチレン 平均分子量約 6,000、東亜合成化学工業(株)製)

を攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一にな るまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後、3時 間80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。 これを室温にまで冷却し、ポリマー溶液Dを得た。この 間オートクレープ内は窒素による空気遮断と攪拌を続け た。ポリマー溶液Dの重合収率は98%であった。また ポリマーDの重量平均分子量は65,000であった。

#### 【0041】合成例3

合成例2において3時間80℃の保持を3時間70℃と した以外は合成例2と同様にしてポリマー溶液Eを得 た。ポリマー溶液Eの重合収率は98%であった。また ポリマーEの重量平均分子量は120.000であっ た。

# 【0042】合成例4

合成例2において3時間80℃の保持を3時間60℃と した以外は合成例2と同様にしてポリマー溶液Fを得 た。ポリマー溶液Fの重合収率は98%であった。また ポリマーFの重量平均分子量は270,000であっ

#### 【0043】合成例5

合成例2においてアゾイソブチロニトリル量を3部と し、3時間80℃の保持を3時間90℃とした以外は合 成例2と同様にしてポリマー溶液Gを得た。ポリマー溶 液Gの重合収率は99%であった。またポリマーGの重 50 量平均分子量は28,000であった。

【0044】<u>合成例6</u>

トルエン 1000部 メチルメタクリレート 75部 スチレン 25部 および

mープチルリチウム

1 部 を用いて文献 (C. W. Brown & I. F. Wh ite, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2671~2676、1972) 記載の方法に従いメチ ルメタクリレートとスチレンのプロック共重合体を合成 10 し、続いてエステル基の加水分解を行った。加水分解の 制御は加水分解処理時間の調節で行い、結果として加水 分解率38%のポリマーHを得た。ポリマーHの重量平 均分子量は130,000であった。このポリマーH1 00部をエチルセロソルブアセテート200部に溶解し てポリマー溶液Hを得た。

# 【0045】合成例7

合成例2においてメタクリル酸30部のうちの10部を スチレンスルホン酸に置き換えた以外は合成例2と同様 にしてポリマー溶液 Ⅰを得た。ポリマー溶液 Ⅰの重合収 20 率は97%であった。またポリマー I の重量平均分子量 は53,000であった。

#### 【0046】実施例1

C. I. Pigment Blue 15 15部 ペンタエリスリトールトリアクリレート 20部 イルガキュア1842) 3 部 合成例1のポリマー溶液C 60部 Bm-100032部 ビニルメトキシシラン 3 部 および

エチルセロソルプアセテート 300部 (<sup>2)</sup> 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 チバガイギー社製

3) フッ素系ノニオン型界面活性剤、ビーエム・ヘミー 社製)

を3mmgのステンレス製ボールを入れたボールミルを 用いて18時間混合し分散させた。

【0047】この分散液を孔径10 μ mを有するフィル ターを用いてろ過し、本発明の組成物分散液を得た。得 られた組成物分散液は、暗所で1週間室温で放置しても 顔料の沈降、ポリマーの析出、粘度の変化等がなく、均 一な分散液であった。

【0048】この分散液をガラス基板上にスピンコータ ーにより乾燥膜厚で2 u mとなるように塗布し、80℃ で15分乾燥させたところ、赤色の均一な塗膜が得ら れ、ボイド、膜荒れ等の膜欠陥はみられなかった。

【0049】さらに、解像度評価用の10~100 u m のマスク孔幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯 により300mJ/cm<sup>2</sup>の光エネルギーを照射し、テ トラメチルアンモニウムヒドロオキシドの0.1%水溶

液を用いて現像し、水でリンスしたのち、180℃で6 0分間乾燥を行った。

10

【0050】得られた画素は、10~100µmの細線 のパターンを有し、ピンホール、膜荒れ等の膜欠陥がな く、また顕微鏡で観察したところ、パターンの蛇行もな く、またエッジもシャープであった。さらに非画素部に は顔料残りや有機皮膜の残りが無く、カラーフィルター として好適に使用できるものであった。評価結果を表1 に示す。

# 【0051】実施例2

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて合成例2のポ リマー溶液Dを用い、組成物分散液を得た。評価結果を 表1に示す。

# 【0052】 実施例3

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて、合成例3の ポリマー溶液圧を用い、組成物分散液を得た。評価結果 を表1に示す。

#### 【0053】実施例4

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて、合成例4の ポリマー溶液Fを用い、組成物分散液を得た。評価結果 を表1に示す。

#### 【0054】実施例5

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて合成例5のポ リマー溶液Gを用い、組成物分散液を得た。評価結果を 表1に示す。

# 【0055】実施例6

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて合成例6のポ リマー溶液Hを用い、組成物分散液を得た。評価結果を 表1に示す。

## 【0056】<u>実施例7</u>

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて合成例7のポ リマー溶液Iを用い、組成物分散液を得た。評価結果を 表1に示す。

#### 【0057】実施例8

実施例2におけるC. I. Pigment Blue1 5に代えてC. I. Pigment Red 177を 用い、組成物分散液を得た。評価結果を表1に示す。

# 【0058】 <u>実施例</u>9

実施例2におけるC. I. Pigment Blue1 5に代えてC. I. Pigment Green 36 を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表1に示す。 【0059】 <u>比較合成例1</u>

合成例1にて用いた原料の全て、すなわち

エチルセロソルブアセテート	200部
メチルメタクリレート	5 5 部
メタクリル酸	2 5 部
スチレン	18部
グリシジルメタクリレート	2 部
および	

3部

50 アゾイソブチロニトリル

11

12

を同時に攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一になるまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後、3時間80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。これを室温にまで冷却してポリマー溶液  $\alpha$ を得た。ポリマー溶液  $\alpha$ の重合収率は99%以上であった。またポリマー $\alpha$ の重量平均分子量は92,000であっ

表1

た。

【0060】 <u>比較例1</u>

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて比較合成例1 のポリマー溶液αを用い、組成物分散液を得た。

[0061]

【表 1】

	実施列1	其物   実物   実物   実物   実物   実物   実物	<b>実施列3</b>	<b>封拖例</b> 4	実施例5	実施例6	<b>對</b> 例7	実施例8	<b>実施例8</b>	比較例1
画素部の単判性も	0	0	0	0	0	0	0	0	0	◁
現像時の画素脱落	0	0	0	0	0	0	0 0	0	0	0
非画素部の地汚れ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×
現物帯でージンジ	0	0	0	<b>o</b> .	0	0	0	0	0 0	0

③ 最も良好、 ○ 良好、 △ やや不良、 × 不良

) 10 mm幅の線状画素が準期な輪がを伴って形成されていること。) 最適現像状態を指集する現像時間の幅が30秒以上あること。

# [0062]

【発明の効果】本発明の顔料分散型カラーフィルター用組成物は、フォトリソグラフィー法によって高精細な画素を提供し、かつ現像時の画素脱落を伴うことなく非画 50

素部の地汚れや膜残りの発生防止に優れている。従って 本発明の顔料分散型カラーフィルター用組成物は、電子 工業における液晶表示素子のカラー化のためのカラーフ ィルターや固体撮像素子の色分解のためのカラーフィル 13

ター等をはじめとするカラーフィルターの製造に広く好

適に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】顔料(C)は、アルカリ可溶性ブロック共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは10~100重量部で用いられ、より好ましくは20~500重量部で用いられる。10重量部未満では<u>画素部の色濃度が充分でなくなり易く、</u>1,0000重量部を超える

フロントページの続き

(72)発明者 横山 泰明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

と非画素部の地汚れや膜残りが生じ易い。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】この分散液をガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚で2μmとなるように塗布し、80℃で15分乾燥させたところ、<u>青</u>色の均一な塗膜が得られ、ボイド、膜荒れ等の膜欠陥はみられなかった。

14